

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-72572

(P 2 0 0 0 - 7 2 5 7 2 A)

(43) 公開日 平成12年3月7日 (2000. 3. 7)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C04B 41/80		C04B 41/80	Z 4C059
A61C 8/00		A61C 8/00	Z 4C081
A61L 27/00		A61L 27/00	J

審査請求 有 請求項の数 4 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平10-259282	(71) 出願人	000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(22) 出願日	平成10年8月27日 (1998. 8. 27)	(72) 発明者	野浪 亨 愛知県名古屋市名東区平和が丘1丁目70番地 猪子石住宅1棟302号
		(72) 発明者	亀山 哲也 愛知県名古屋市守山区小幡北山2761番地1394
		(74) 指定代理人	220000334 工業技術院名古屋工業技術研究所長

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塑性セラミックス及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アバタイトを塑性加工して成るインプラント成形体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 アバタイトの焼結体を塑性加工して成るインプラント成形体、アバタイトを900℃以下で焼成し、得られたアバタイト焼結体を所定の金型に充てんしたのち、300～780℃で塑性加工することを特徴とするインプラント成形体の製造方法。

【効果】 本発明によれば、所望の形状、表面性状、精度をもつインプラント成形体を簡単に効率よく製造することができる。また、本発明のインプラント成形体は、歯冠、人工歯根、人工骨などのほか、人工弁、人工血管や、透析用シャント、ペースメーカー、その他、生体内留置機器に好適に利用し得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アパタイトを塑性加工して成るインプラント成形体。

【請求項2】 アパタイトが、炭酸アパタイト、ヒドロキシアパタイト、フッ化アパタイトから選択された1種である請求項1記載のインプラント成形体。

【請求項3】 アパタイトが、多孔体である請求項1記載のインプラント成形体。

【請求項4】 請求項1、請求項2又は請求項3記載のインプラント成形体を製造する方法であって、アパタイトを900℃以下で焼成し、得られたアパタイト焼結体を所定の金型に充てんしたのち、300～780℃で塑性加工することを特徴とするインプラント成形体の製造方法。

【請求項5】 塑性加工が、目的とする成形体の形状及び寸法に応じた型を用い、アパタイト焼結体を押出加工又は型押し加工に付すことにより行われる請求項4記載のインプラント成形体の製造方法。

【請求項6】 請求項1、請求項2又は請求項3記載のインプラント成形体を製造する方法であって、金属材料の表面に、必要により孔を形成し、アパタイトを塑性加工により接合、接着又は被覆することを特徴とするインプラント成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、所望の形状、表面性状、精度をもつインプラント成形体、及び該成形体を、アパタイトの粒子又は焼結体を型に充てんしたのち、所定温度で塑性加工することにより、簡単に効率よく製造する方法に関するものである。本発明のインプラント成形体は、歯冠、人工歯根、人工骨などのほか、人工弁、人工血管や、透析用シャント、ペースメーカー、その他、生体内留置機器に好適に利用し得る。

【0002】

【従来の技術】インプラント成形体は患者により形が異なり、また複雑な形状をしている場合が多く、特に歯冠材料や人工歯根等の口腔外科用インプラント成形体は患者や部位等により全く形が異なっている。これまで、このような別異の形状のインプラント成形体を製造するには、インジェクション成形法や流込成形法等により成形体を製造したのち、焼成し、加工するのが一般的であった（例えば、特開昭63-174647：人工歯根）。しかしながら、これらの製造法では寸法精度が得られにくいし、形を変えることが困難である上に、加工により表面に傷がついたり歪みのために強度が低下してしまうのを免れなかった。さらに、インプラント成形体は生体骨とゆ着することが重要であるが、より効果的にゆ着させるためには、表面性状をコントロールすることが重要である。しかしながら、通常の加工方法では、表面性状を鏡面にしたり、あらして粗面にしたりするなど表面性

状を自由にコントロールすることが困難であるのを免れなかった。また、通常、セラミックスは、生体親和性は優れているが、機械的強度が弱いため、人工歯根や人工股関節など大きな力が加わる箇所には使用できなかった。そこで、金属の表面にアパタイトなどを溶射したり溶着するなどの方法で被覆した複合材料が研究されている（例えば、特開昭59-11843：義歯溶着用歯科インプラント、特開昭59-21443：人工移植材）。この場合、溶射法では、約2,000～20,000℃に加熱したアパタイト粒子を金属表面に吹き付け接着する。アパタイト表面が一部溶けているので接着可能となる。溶着法ではガラスフリットとアパタイトを混合し金属に塗布しガラスが溶ける温度まで加熱後冷却して金属表面にアパタイトを被覆する。しかし、生体内で長期間使用するうちに金属とセラミックスの剥離が免れなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来のインプラント成形体の有する欠点を克服し、患者ごとに適合するなどの所望の形状、表面性状、精度などをもつインプラント成形体を提供することを目的となされたものである。また、本発明は、上記インプラント成形体を簡単に効率よく製造する方法を提供することを目的となされたものである。本発明者らは、このような目的を達成するために種々研究を重ねた結果、900℃以下で焼成されたアパタイト、特に炭酸アパタイトが780℃以下で大きな塑性を示すこと等の新たな知見を見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。本発明者らは、今回はじめて900℃以下で焼成されたアパタイト、特に炭酸アパタイトが大きな塑性を示すことを知見した。さらに、本発明者らは、上記アパタイトが多孔体であっても大きな塑性を示すことを発見した。すなわち、本発明は、アパタイトを塑性加工して成るインプラント成形体及びその製造方法を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明は、以下の技術的手段から構成される。

(1) アパタイトを塑性加工して成るインプラント成形体。

(2) アパタイトが、炭酸アパタイト、ヒドロキシアパタイト、フッ化アパタイトから選択された1種である前記(1)記載のインプラント成形体。

(3) アパタイトが、多孔体である前記(1)記載のインプラント成形体。

(4) 前記(1)、(2)又は(3)記載のインプラント成形体を製造する方法であって、アパタイトを900℃以下で焼成し、得られたアパタイト焼結体を所定の金型に充てんしたのち、300～780℃で塑性加工することを特徴とするインプラント成形体の製造方法。

(5) 塑性加工が、目的とする成形体の形状及び寸法に応じた型を用い、アパタイト焼結体を押出加工又は型押し加工に付すことにより行われる前記(4)記載のインプラント成形体の製造方法。

(6) 前記(1)、(2)又は(3)記載のインプラント成形体を製造する方法であって、金属材料の表面に、必要により孔を形成し、アパタイトを塑性加工により接合、接着又は被覆することを特徴とするインプラント成形体の製造方法。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明におけるアパタイトは、一般式 $Ca_x(P, O)_xX$ 、(式中のXはヒドロキシ基又はハロゲン原子を示す)で表わされるものの中でも炭酸アパタイトやヒドロキシアパタイト、フッ化アパタイトが生体親和性、化学的安定性、機械的強度の点で特に好適である。また、アパタイトの場合、そのCa/P原子比は1.6~1.75が好ましい。本発明において、アパタイトは、アパタイトの粒子又は焼結体を使用される。アパタイトの粒子はスプレードライ法、転動造粒法、ゲルカプセル法、アクアカプセル法等の方法で作製する。

【0006】本発明においては、通常、原料にこれらアパタイトの焼結体を用いるが、この焼結体には、焼結体助剤などとして、全量の5重量%以下の範囲内で、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO さらには CaO などが含有されていてもよい。この焼結体の平均グレインサイズは、 $10\mu m$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $1\mu m$ 以下、特に $0.7\mu m$ 以下であり、その下限は一般に $0.005\mu m$ 程度であるのが好ましい。この平均グレインサイズが $10\mu m$ を越えると、塑性の発現が不十分となるのを免れない。この平均グレインサイズは、走査型電子顕微鏡によって測定すればよく、具体的には平均グレイン面積から、これを円と仮定してその平均直径を求め、これを平均グレインサイズとする。前記焼結体の平均グレインサイズは、後述の塑性加工によってもほぼ保持されるので、加工前の焼結体の平均グレインサイズは、加工後のそれとほぼ同等である。

【0007】前記焼結体の作製に際して用いる原料としては、前述のアパタイト、特に、炭酸アパタイト、ヒドロキシアパタイト、フッ化アパタイトなどが好ましいが、それらと同効のものであれば適宜のものが使用できる。これらは、各種脊椎動物の骨や歯などから回収された天然物であってもよく、また各種湿式法や乾式法で製造された合成品であってもよい。前記焼結体を作製するには、通常、前記アパタイト原料を粉末状で用い、これを成形したのち、焼結するのが一般的である。この際、用いる原料粉末は、BET値で $1\sim 300m^2/g$ 程度であることが好ましい。成形は一般に $1\sim 3,000kg/cm^2$ 程度で一軸プレスしてもよいし、 $1,000\sim 10,000kg/cm^2$ 程度で冷間静水圧プレス

(CIP)してもよい。また、成形形状は、最終形状に近い形のほか、粒状、粉末状などその後の塑性加工と組合せて適宜選択する。

【0008】焼結は、一般に、 $900^\circ C$ 以下、好適には、 $500\sim 900^\circ C$ で $0.05\sim 30$ 時間程度焼結することによって行う。焼成に際しては、材料を緻密化するためホットプレスあるいは熱間静水圧プレス(HIP)を行ってもよく、圧力は $5\sim 5,000$ 気圧程度とすることが好ましい。また、雰囲気は不活性ガス中、エア中、水素中、真空中などいずれであってもよい。また、焼成に際し、 $400\sim 800^\circ C$ で $0.05\sim 30$ 時間程度の仮焼を行ってもよい。それにより、粒径の均一化、組成の均一化が可能となる。このようにして、前述のグレインサイズを有する焼結体を得られる。また、機械的強度を向上させるために塑性をそこなわない範囲内で焼結体内にウィスカーを含有させることができる。ウィスカーとしては、ムライト、シリカ、ジルコニア、アルミナ、アパタイト、ガラスなどが好適なものとして例示されるが、これらに限定されるものでなく、適宜のものを使用することができる。また焼結体は緻密であっても、多孔体であってもよい。多孔体とは多数の連続した、もしくは不連続の気孔を有するもので、生体親和性の向上には $5\sim 200$ ミクロンメートルの大きさの気孔が好ましい。多孔体であれば、生体内での親和性の向上が期待できるので好ましい。これらは、埋入箇所に応じて、例えば、強度が必要な場所には緻密体、それ以外には多孔体というように、適宜選択する。このときの相対密度は $95\%\sim 30\%$ がよい。

【0009】次いで、この焼結体を塑性加工により成形する。この際の加工温度は、一般に $300\sim 780^\circ C$ とすることが好ましい。これ以上高い温度では粒成長が起こり塑性変形が十分に発生しないし、炭酸アパタイトの場合は炭酸が蒸発してしまう。また低い温度では塑性が発現しない。塑性加工は、目的とするインプラント成形体の形状及び寸法に応じた型を用い、アパタイト焼結体を押出加工や型押し加工などに付すことにより行われる。型としては、例えば、窒化ケイ素、アルミナ、マグネシウム、ジルコニア等のセラミックスやモリブデン等の金属、又は、シリカや石膏などの歯科用埋没材などが例示される。この際に焼結体及び型は焼結体が塑性を示す温度に加熱されていることが必要である。このような成形に用いるアパタイト焼結体は、薄板状、粒状、粉状であることが好ましい。この場合、複数の薄板や粒子などを用いた時には、薄板同士や粒子同士は塑性加工により接合して界面では結晶構造が連続するため、接合は極めて強固である。

【0010】前記成形時の圧縮速度、加圧力、変形量は加工方法によっても異なるが、通常、圧縮速度 $0.01\sim 50mm/分$ 程度で、加圧力 $0.0001\sim 100MPa$ 、好ましくは $0.0001\sim 10MPa$ とし、変形

量は真ひずみで0.1~1.5程度である。また、型押し法では、所定形状例えば歯冠形状などに近似的に成形されたアパタイト焼結体を用い、これを型押しすることもできる。この場合、塑性による変形量は極めて少なく、成形が容易となる。このような塑性加工は、必要に応じ何回か繰り返すこともできる。

【0011】このようにして得られた成形体のアパタイトのグレインサイズには、100%程度以下の変化しか認められない。ただし、グレインは、粒界に沿ってすべり、またグレインの変形を伴い、グレインの配向が観察10 されることがある。さらに、例えば、金属、チタン、チタン合金、ステンレス、ジルコニア、アルミナなどに代表される、強度のある材料の表面に生体に対して親和性の良いアパタイトを塑性加工により接合もしくは接着、被覆してもよい。被覆する場合、特に接着強度を高くするには、金属表面にあらかじめ、穴をあけておいて、その穴にアパタイトを塑性変形させて押し込む方法が好適である。この場合、原料のアパタイトとしてはアパタイトの粒子又は焼結体を使用される。このように、本発明は、アパタイトの粒子又は焼結体を所定の条件で塑性加工20 することを特徴とするものであり、本発明の方法を用いることにより、所望の形状、表面性状、精度をもつインプラント成形体を簡単に効率よく製造することができる。

【0012】

【実施例】次に実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は当該実施例により何ら限定されるものではない。

実施例1

(人工歯根の製造) 湿式法によって得られた炭酸アパ30 タイトを、ゲルカプセル法により粒子に造粒した。すなわち、アパタイト20wt%を1wt%のアルギン酸ナトリウム水溶液に分散し、これを1wt%塩化カルシウム水溶液に滴下した。滴下することでゲル反応が起こり直径100~500ミクロンの粒子ができた。大気中で750℃で2時間焼成し、焼結体を得た。この焼結体は、相対密度は90%、平均グレインサイズは0.2μmであった。この焼結体を、Mo基合金(TZM)製の人工歯根用金型により、不活性ガス雰囲気中で成形した。成形時の保持温度は700℃、焼結体の圧縮速度は1.040 mm/分、加圧力は1MPaとし、変形量は真ひずみで0.5の条件とした。このような成形により、炭酸アパタイト製の人工歯根が形成された。

【0013】実施例2

(歯冠の製造) 実施例1と同様にして、炭酸アパタイトの焼結体を得た。ただし、寸法は7×7×7mmとした。この焼結体をCaO-TiO₂-ZrO₂-MgCl₂系セラミックス製の歯冠用型の中に押し出し、成形した。成形時の条件は実施例1と同様とした。このような成形により、歯冠基材表面にアパタイト製の歯冠が形50

成された(図2)。

【0014】実施例3

(チタン金属との接合) 3×3×3mmのチタンに直径200ミクロン、深さ100ミクロンの孔を多数あけ、その孔に直径約200ミクロンの実施例1と同様にして得た炭酸アパタイト粒子を仮づけした。これを700℃で5MPaで窒化珪素の型を用いて10分間加圧した。その結果、炭酸アパタイトが孔のなかで塑性変形し、チタンにしっかりと固定された。これらを人工歯根(図2)、人工股関節(図3)の材料として使用した。

【0015】

【発明の効果】本発明のインプラント成形体においては、目的や必要に応じて金型を適宜変更することにより簡単に所望の形状、表面性状、精度を同時にあるいは別個に得ることができる。例えば複雑な形状のものでも容易に得られ、表面性状を金型により鏡面としたり、あるいは粗面としたりすることなどが自由に行える。また、加工しても強度が低下しない。さらに、従来、インプラント材においては患者により個人差があって形や大きさが異なるため成形上種々の問題があったが、本発明方法によれば、これを克服し、患者に応じ金型を代えて、患者に適合したインプラント成形体を与えることが可能となり、極めて有利である。

【0016】本発明のインプラント成形体は、少なくとも一部が生体内に留置されて用いられるもの、例えば人工歯根、歯冠などの歯科材料、人工骨、人工頭蓋骨、人工耳小骨、人工顎骨、骨置換材料、人工関節、人工鼻軟骨、骨折固定用材料、人工弁、人工血管などに好ましく適用でき、また、透析用シャントなどの経皮埋入機器、ペースメーカーなどの生体内埋め込み機器、その他、生体内留置機器などの医療機器にも好ましく適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例3の方法によるチタン金属と炭酸アパタイトとの接合方法を示す説明図である。

【図2】本発明の実施例2で作製した人工歯冠及び実施例3の材料で作製した人工歯根を示す説明図である。

【図3】本発明の実施例3の材料で作製した人工股関節を示す説明図である。

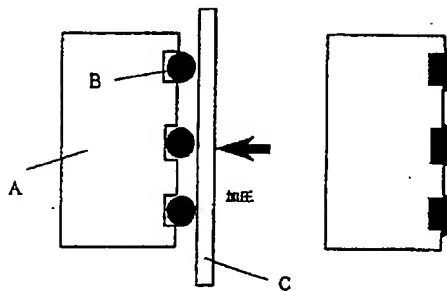
【符号の説明】

- A チタン
- B 炭酸アパタイト粒子
- C 窒化珪素の型
- 1 人工歯冠
- 2 人工歯根
- 3 歯肉
- 4 顎骨
- 5 金属
- 6 アパタイト
- 7 人工骨頭

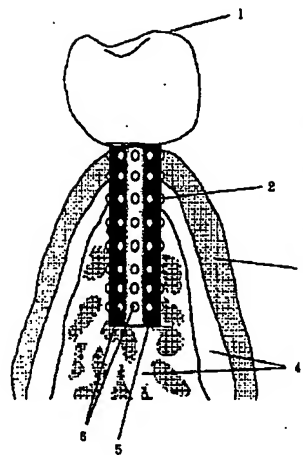
8 人工股関節

9 大腿骨

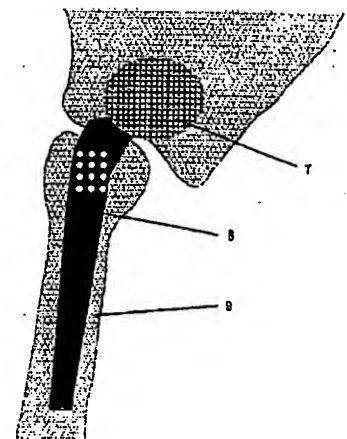
【図1】



【図2】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成11年8月18日(1999. 8. 18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 相対密度が95～30%の多孔質炭酸アパタイトを塑性加工して成るインプラント成形体。

【請求項2】 請求項1記載のインプラント成形体を製造する方法であって、炭酸アパタイトを900℃以下で焼成し、得られたアパタイト焼結体を所定の金型に充てんしたのち、300～780℃で塑性加工することを特徴とするインプラント成形体の製造方法。

【請求項3】 塑性加工が、目的とする成形体の形状及び寸法に応じた型を用い、炭酸アパタイト焼結体を押出加工又は型押し加工に付すことにより行われる請求項2記載のインプラント成形体の製造方法。

【請求項4】 請求項1記載のインプラント成形体を製造する方法であって、金属材料の表面に、必要により孔を形成し、炭酸アパタイトを塑性加工により接合、接着又は被覆することを特徴とするインプラント成形体の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明は、以下の技術的手段から構成される。

(1) 相対密度が95～30%の多孔質炭酸アパタイトを塑性加工して成るインプラント成形体。

(2) 前記(1)のインプラント成形体を製造する方法であって、炭酸アパタイトを900℃以下で焼成し、得られたアパタイト焼結体を所定の金型に充てんしたのち、300～780℃で塑性加工することを特徴とするインプラント成形体の製造方法。

(3) 塑性加工が、目的とする成形体の形状及び寸法に応じた型を用い、炭酸アパタイト焼結体を押出加工又は型押し加工に付すことにより行われる前記(2)のインプラント成形体の製造方法。

(4) 前記(1)のインプラント成形体を製造する方法であって、金属材料の表面に、必要により孔を形成し、炭酸アパタイトを塑性加工により接合、接着又は被覆することを特徴とするインプラント成形体の製造方法。

フロントページの続き

(72) 発明者 土井 豊

岐阜県本巣郡穂積町穂積1851- 1 朝日大

学歯学部歯科理工学講座

F ターム (参考) 4C059 AA01 AA03 AA08

4C081 AB03 AB06 CF031 EA03

EA04 EA12

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-072572

(43)Date of publication of application : 07.03.2000

(51)Int.Cl.

C04B 41/80
A61C 8/00
A61L 27/00

(21)Application number : 10-259282

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL

(22)Date of filing : 27.08.1998

(72)Inventor : NONAMI TORU
KAMEYAMA TETSUYA
DOI YUTAKA

(54) PLASTIC CERAMICS AND THEIR PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To simply and efficiently produce an implant molded product having a desired shape, desired surface properties, a desired accuracy, etc., by baking apatite carbonate at a specific temperature or below, filling a sintered material in a metal mold and then carrying out plastic working at a specified temperature.

SOLUTION: A raw material powder of apatite carbonate having about 1-300 m²/g value of BET is baked at ≤900° C temperature for 0.05-30 h to provide a porous apatite carbonate sintered material having ≤10 μm average grain size and 95-30% relative density. The shape of the sintered material is selected from a molded product close to the final shape, a granular, a powder form, etc., in combination with the subsequent plastic working. The resultant sintered material is subsequently filled in a metal mold according to the shape and dimensions of the objective molded product and then subjected to plastic working at 300-780° C to afford an implant molded product. Extrusion processing or embossing processing, as necessary, is carried out in the plastic working. Holes, as necessary, can be formed on the surface of a metal material to join, bond or cover the metal with the apatite by the plastic working.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 25.04.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3401552

[Date of registration] 28.02.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2000-07682

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 24.05.2000

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The in plant Plastic solid which carries out plastic working of the apatite and changes.

[Claim 2] The implant Plastic solid according to claim 1 whose apatite is one sort chosen from the carbonic acid apatite, the hydroxyapatite, and the fluoride apatite.

[Claim 3] The implant Plastic solid according to claim 1 whose apatite is a porous body.

[Claim 4] The manufacture method of the implant Plastic solid characterized by carrying out plastic working at 300-780 degrees C after being the method of manufacturing a claim 1 and an implant Plastic solid according to claim 2 or 3, calcinating an apatite below 900 degrees C and filling up predetermined metal mold with the obtained apatite ceramics.

[Claim 5] The manufacture method of an implant Plastic solid according to claim 4 that plastic working is performed extrusion or by carrying out die pressing and giving processing in apatite ceramics using the mold according to the configuration and size of a Plastic solid which are made into the purpose.

[Claim 6] The manufacture method of the implant Plastic solid characterized by being the method of manufacturing a claim 1 and an implant Plastic solid according to claim 2 or 3, forming a hole as occasion demands on the surface of a metallic material, and joining, pasting up or covering an apatite with plastic working.

[Translation done.]